

Rec'd PCT/PTO 12 JAN 2005

PCT/JP 03/00198

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 07 MAR 2003

WIPO 14.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月24日

出願番号

Application Number:

特願2002-214958

[ST.10/C]:

[JP2002-214958]

出願人

Applicant(s):

東レ・ファインケミカル株式会社

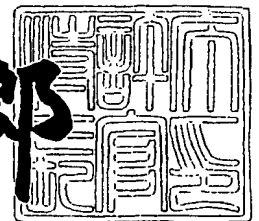
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3008569

【書類名】 特許願

【整理番号】 97C01700-A

【提出日】 平成14年 7月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/52

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番3東レ・ファインケミカル株式会社千葉工場内

 【氏名】 大場 友裕

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番3東レ・ファインケミカル株式会社千葉工場内

 【氏名】 榮 一久

【特許出願人】

 【識別番号】 000187046

 【氏名又は名称】 東レ・ファインケミカル株式会社

 【代表者】 戸田 憲男

【代理人】

 【識別番号】 100117938

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐藤 謙二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 066420

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化型組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 1 分子中に 2 個以上のチオール基を含有するポリマーと、(b) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物と、(c)カーボンブラックと、(d-1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、(d-2)石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤からなることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項 2】 (d-1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、及び、(d-2)石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤からなることを特徴とする請求項 1 記載の硬化型組成物。

【請求項 3】 (d-1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤がパーライト、ホワイトカーボン及び／又は酸性白土であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の硬化型組成物。

【請求項 4】 (d-1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤を、(a) 1 分子中に 2 個以上のチオール基を含有するポリマーと(b) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計 1 0 0 重量部に対して 0. 5 ～ 5 0 重量部含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の硬化型組成物。

【請求項 5】 (d-2)石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を、(a) 1 分子中に 2 個以上のチオール基を含有するポリマーと(b) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計 1 0 0 重量部に対して 0. 5 ～ 1 5 0 重量部含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の硬化型組成物。

【請求項 6】 (e)炭化水素系可塑剤を、(a) 1 分子中に 2 個以上のチオール基を含有するポリマーと(b) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計 1 0 0 重量部に対して 1 0 ～ 1 0 0 重量部含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化型組成物に関し、詳しくは特に十分な強度及びガスバリア性を有するシーリング材として用いるのに適した硬化型組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマー、特にポリサルファイドポリマーと PbO_2 、 MnO_2 等の金属酸化剤からなる硬化型組成物は、蒸気、ガスのバリア性、接着性、耐候性に優れており、かつ十分な強度を有しているため、建築、土木、自動車または航空機用等のシーリング材、複層ガラス用のシーリング材、接着剤あるいはコーティング材として長年使用されている。

【0003】

特に、複層ガラス用シーリング材としては、特開平9-217008号公報等に記載されるように、破断強度 $100 \sim 200 N/cm^2$ の物性を有しており、かつ、ガスバリア性も良好なため、複層ガラス用シーリング材のような十分な強度及びガスバリア性が必要とされる部位に広く使用されている。

【0004】

また、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物による硬化型組成物は、良好な動的耐久性を有し、かつ1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと金属酸化剤からなる硬化型組成物と同様に、施工後、硬化物が屋外に長期間暴露されても硬化物表面が汚染されず、優れた非汚染性を有し、また接着性にも優れており、チオール基含有ポリサルファイドポリマーとポリイソシアネート化合物によるポリサルファイド系シーリング材として、建築、土木等のシーリング材、接着剤、コーティング材として使用されている。また近年、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物による硬化型組成物は、金属酸化剤を使用しないため環境問題に対応するものとして金属酸化剤硬化系の代替が急速に拡大している。

【0005】

しかしながら、ポリイソシアネート化合物によるポリサルファイド系シーリング材は、複層ガラスや車両用窓枠等のシーリング材として用いると、金属酸化剤による硬化型組成物と同じ配合では、硬化物の破断強度、硬度が低く、不十分な硬化物物性しか得られない。また、ガスバリア性も悪化する。硬化物の硬度を上げるためには、補強剤としてカーボンブラックを使用することが知られているが、カーボンブラックを補強剤として増量すると硬化物の破断強度は向上するものの、主剤の貯蔵安定性が著しく悪化し、主剤貯蔵後の作業性も悪化するという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物による硬化型組成物において、硬化物の機械的強度を向上させるため補強剤としてカーボンブラックを併用しても良好な主剤貯蔵安定性を有し、主剤貯蔵後も良好な作業性を有し、かつ十分な破断強度、硬度及びガスバリア性を有する複層ガラスや車両用窓枠等のシーリング材として用いるのに適した硬化型組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物とカーボンブラックからなる硬化型組成物に、ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする鉱産物、又は、石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を添加し、さらに可塑剤として炭化水素系可塑剤を使用することで高強度用シーリング材として用いるのに適した硬化型組成物が得られることを見出した。

【0008】

すなわち、本発明の硬化型組成物は、下記の構成を有するものである。

【0009】

[1] (a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物と、(c)カーボンブラックと、(

d-1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、(d-2)石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤からなる硬化型組成物。

【 0 0 1 0 】

[2] (d-1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、及び、(d-2)石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤からなる上記[1]記載の硬化型組成物。

【 0 0 1 1 】

[3] (d-1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤がパーライト、ホワイトカーボン及び／又は酸性白土である上記[1]または[2]のいずれかに記載の硬化型組成物。

【 0 0 1 2 】

[4] (d-1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤を、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して0.5～50重量部含有する上記[1]または[3]のいずれかに記載の硬化型組成物。

【 0 0 1 3 】

[5] (d-2)石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して0.5～150重量部含有する上記[1]～[4]記載の硬化型組成物。

【 0 0 1 4 】

[6] (e)炭化水素系可塑剤を、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して10～100重量部含有する上記[1]～[5]記載の硬化型組成物。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の硬化型組成物について詳細に説明する。

【 0 0 1 6 】

本発明の硬化型組成物における1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物は、チオール基とイソシアネートの反応によりチオウレタン結合を形成することにより、室温で硬化する組成物である。以下に、各ポリマーと化合物等について説明する。

【0017】

(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマー

1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーは、主鎖中にエーテル結合、チオエーテル結合、ジスルフィド結合、ウレタン結合及び／又はエステル結合を含むものであっても良い。

【0018】

このような1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーの好ましい例としては、特公昭47-48279号公報に記載されるポリオキシアルキレンポリオールや米国特許第4,092,293号明細書及び特公昭46-3389号公報に記載されているポリメルカプタン等が挙げられる。また、この他の既知化合物としては、米国特許第3,923,748号明細書に記載のチオール基末端液状ポリマー、米国特許第4,366,307号明細書に記載の液状チオエーテルの内のチオール基末端のもの等が挙げられる。さらに、特に好ましいものは、下記記載のポリサルファイドポリエーテルポリマー及びポリサルファイドポリマーである。このような一分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーの数平均分子量は、通常100～200,000であり、好ましくは400～100,000である。

【0019】

・ポリサルファイドポリエーテルポリマー

ポリサルファイドポリエーテルポリマーとしては、主鎖中に、

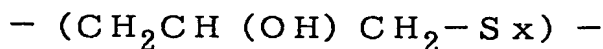
(ア) - (R1O) _n -

(但し、R1は炭素数2～4のアルキレン基、nは6～200の整数を示す。

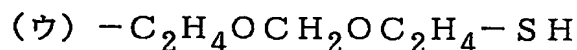
)で表されるポリエーテル部分と、

(イ) - (C₂H₄OCH₂OC₂H₄-S_x) -

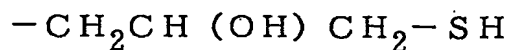
及び



(但し、 x は1～5の整数である。)で示される構造単位とを含有し、かつ末端に、



及び／又は



で示されるチオール基を有するものである。

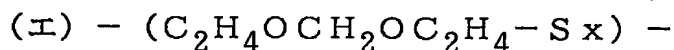
【0020】

このポリサルファイドポリエーテルポリマー中において、上記(ア)のポリエーテル部分と上記(イ)で示される構造単位は、任意の配列で結合していてもよい。またその割合は、(ア)の $-(\text{R}_1\text{O})_n-$ 成分が2～95重量%、(イ)の $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-\text{S}_x)$ 成分が3～70重量%、及び、 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{S}_x)$ 成分が1～50重量%となることが好ましい。このポリサルファイドポリエーテルポリマーの数平均分子量は、通常600～200,000であり、好ましくは800～50,000である。このようなポリサルファイドポリエーテルポリマーは、例えば、特開平4-363325号公報に記載されているような方法により製造することができる。

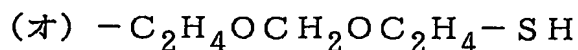
【0021】

・ポリサルファイドポリマー

ポリサルファイドポリマーは、主鎖中に、



(但し、 x は1～5の整数である。)で表される構造単位を含有し、かつ末端に



で表されるチオール基を有するものである。

【0022】

このポリサルファイドポリマーは、室温で流動性を有し、数平均分子量が通常は100～200,000であり、好ましくは400～50,000である。このようなポリサルファイドポリマーの好ましい例は、米国特許2,466,96

3号明細書に記載されている。

【0023】

(b) 1分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物

分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物としては、有機ポリイソシアネート化合物及び／又は活性水素含有化合物に有機ポリイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーが好ましく用いられる。

【0024】

有機ポリイソシアネート化合物としては、具体的には、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（クルードMDI）、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0025】

また、活性水素含有化合物としては、水酸基末端ポリエステル、多価ポリアルキレンエーテル、水酸基末端ポリウレタン重合体、アクリル共重合体に水酸基を導入したアクリルポリオール、水酸基末端ポリブタジエン、多価ポリチオエーテル、ポリアセタール、脂肪族ポリオール、及びチオール基を2個以上有するアルキレンチオールを包含するアルカン、アルケン及び脂肪族チオール、末端にチオール基を有するポリサルファイドポリマー、芳香族、脂肪族及び複素環ジアミン等を包含するジアミン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0026】

ウレタンプレポリマーとしては、前述のチオール基含有化合物と有機ポリイソシアネート化合物を、イソシアネート化合物過剰の条件で反応させることにより得られる。

【0027】

本発明の硬化型組成物において、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと、(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物とをあらかじめ反応させて、上述のウレタンプレポリマーとしたもののみを用いることにより、一液硬化型組成物として使用することも可能である。

【 0 0 2 8 】

本発明においては、前記 (b) の化合物中のイソシアネート基と、上述した (a) の 1 分子中に 2 個以上のチオール基を含有するポリマー中のチオール基とのモル比 (イソシアネート基/チオール基) が、0.5~4.0 となるように配合することが好ましい。前記モル比が 0.5 未満では、硬化型組成物が十分に高分子量化しないため好ましくなく、一方、前記モル比が 4.0 を超えると硬化物が硬く脆いものとなり、好ましくない。より好ましいモル比は、0.7~3.0 である。

【 0 0 2 9 】

(c) カーボンブラック

本発明で用いられるカーボンブラックとしては、チャンネル式、ガスファーンズ式、オイルファーンズ式、サーマル式あるいはアセチレン式で製造されるカーボンブラックが挙げられる。具体的には、EPCカーボン、MPCカーボン、CCカーボン、SAFカーボン、ISAFカーボン、HAFカーボン、MAFカーボン、FEFカーボン、HMFカーボン、SRFカーボン、SPFカーボン、GPFカーボン、APFカーボン、FFカーボン、CFカーボン、SCFカーボン、ECFカーボン、FTカーボン、MTカーボン、アセチレンブラックなどが挙げられる。なかでも、SRFカーボンとMTカーボンは、硬化物の機械的強度を向上し、かつ作業性も良好なため、特に好ましい。具体的には、商品名：旭 # 1 5 旭カーボン (株) 製、サーマックスMT 白石カルシウム (株) 製等が挙げられる。カーボンブラックの平均粒子径が 60 nm より小さくなると、硬化物の機械的強度の向上には大きな効果があるものの、作業性を大きく低下させるため好ましくなく、600 nm より大きくなると、硬化物の機械的強度向上の効果に乏しくなり好ましくない。好ましいカーボンブラックの平均粒子径は 60~600 nm である。

【 0 0 3 0 】

カーボンブラックの配合量は、(a) 1 分子中に 2 個以上のチオール基を含有するポリマーと (b) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計 100 重量部に対して、好ましくは 20~200 重量部であり、より好ましく

は50～150重量部である。カーボンブラックの配合量が2.0重量部より少ないと、硬化物の機械的強度向上の効果に乏しくなり、200重量部より多くなると作業性の悪化、または経済上のため好ましくない。

【0031】

(d-1) ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤

本発明のケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤としては、合成品では乾式法あるいは湿式法により製造される微粒子ケイ酸であるホワイトカーボン等が挙げられる。また、鉱産物では、カオリナイトやハロサイトなどの鉱物からなるカオリン、珪藻殻からなる岩石を原料とする珪藻土、滑石から得られるタルク、真珠岩からなるパーライト、モンモリロナイト系粘土鉱物を主成分とするベントナイト及び酸性白土、モンモリロナイト系粘土鉱物を鉱酸で処理して得られる活性白土、その他にセピオライト、ジークライト、ウォラストナイト、セリサイト、マイカ、シリカ、珪砂、珪石などが挙げられる。なかでもパーライト、酸性白土、ホワイトカーボンは主剤貯蔵後に主剤表面に膜が張ること、及び主剤粘度が増加することを抑制し、かつ主剤貯蔵後に可使時間及びタックフリー時間が短縮することを抑制する効果が大きく好ましい。さらに酸性白土、ホワイトカーボンは、主剤貯蔵後に硬化物の破断伸度が低下することを抑制する効果が大きく特に好ましい。

【0032】

ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤の配合量は、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、好ましくは0.5～50重量部であり、より好ましくは1～50重量部である。ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする鉱産物の配合量が0.5重量部より少ないと、主剤の貯蔵安定性改良効果、または主剤貯蔵後の硬化性の安定化に対する効果に乏しくなり、50重量部より多くなると機械的強度の低下、作業性の悪化、または経済上のため好ましくない。

【0033】

(d-2) 石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤

本発明の石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤としては、泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭等の粉砕品が挙げられる。特に無水無灰ベースでの炭素含有量が80%以上である瀝青炭、無煙炭の粉砕品が硬化物の比重を低下させ、かつ機械的強度を向上させる効果、主剤貯蔵後に可使時間及びタックフリー時間が短縮することを抑制する効果が大きく好ましい。具体例として微粉瀝青質充填剤の商品名：ミネラルブラック325BA 白石カルシウム（株）製等が挙げられる。

【0034】

石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤の配合量は、(a)1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと(b)1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、好ましくは0.5～150重量部であり、より好ましくは1～100重量部である。石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤の配合量が0.5重量部より少ないと、機械的強度の向上、または低比重化の効果、または主剤貯蔵後の硬化性の安定化に対する効果に乏しくなり、150重量部より多くなると作業性の悪化、または経済上のため好ましくない。

【0035】

本発明の硬化型組成物において、(d-1)ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤と(d-2)石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤は、どちらか一方を用いる必要があるが、同時に用いてもよい。

【0036】

(e)可塑剤

本発明の硬化型組成物には、可塑剤を配合することができる。本発明で用いられる可塑剤としては、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル等を使用することができる。具体的には、ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジイソノニルフタレート、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジブチルジ

グリコールアジペート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケートなどが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

さらに本発明における炭化水素系の可塑剤としては、特公昭56-14705号公報、特公昭56-15440号公報、特公昭57-56511号公報等に例示されているようなジアリールアルカン型の化合物、トリアリールジアルカン型の化合物、スチレンの2～3重合体とアルキルベンゼンとの反応生成物からなる高沸点芳香族炭化水素（商品名”日石ハイゾールSAS-LH”日本石油化学（株）製）が使用できる。また塩素化パラフィン、水添ターフェニル（商品名”サムエース-900”新日本製鉄化学工業（株）製）も使用することができる。トリアリールジアルカン等の炭化水素系可塑剤は吸湿性が小さく、ガスバリア性も良好であるため好ましい。

【 0 0 3 8 】

上記可塑剤の配合量は、併用する充填剤の量に依存するが、(a)1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと(b)1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対して、通常10～100重量部の範囲で好ましく用いられる。

【 0 0 3 9 】

(f)その他の配合物

本発明の硬化型組成物には、さらに経済性、組成物を施工する際の作業性及び硬化後の物性を改良する目的で、炭酸カルシウムや酸化チタン等の充填剤及び添加剤を用いることができる。

【 0 0 4 0 】

また、本発明の硬化型組成物には、施工後の硬化を迅速かつ確実に行わせるために、チオール基とイソシアネート基との反応触媒を添加することができる。

【 0 0 4 1 】

具体的には、3級アミン及び有機金属化合物等が用いられる。3級アミンとしては、モノアミン類、ジアミン類、トリアミン類、ポリアミン類、環状アミン類、アルコールアミン類、エーテルアミン類等があり、具体例としては、トリエチ

ルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、N, N-ジポリオキシエチレンステアシルアミン、N, N-ジポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン、トリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(N', N'-ジメチルアミノエチル)-モルホリン、1, 2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)-モルホリン、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス-(3-ジメチル)-アミノプロピルエーテル等が挙げられる。中でも、N, N-ジポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物が好ましい。具体例としては、N, N-ジポリオキシエチレンステアシルアミン、N, N-ジポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン等が挙げられる。これら3級アミンは2種以上を用いてもよい。

【0042】

また、有機金属化合物としては、種々の金属の脂肪酸塩が使用可能であり、金属としては、コバルト、鉛、マンガン、亜鉛、銅、鉄、カルシウム、ジルコニウム、リチウム、クロム、マグネシウム、セリウム、バリウム、アルミニウム、カドミウム、ストロンチウム、インジウム等が挙げられ、高級脂肪酸としては、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグリノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、トウハク酸、リンデル酸、ツズ酸、マッコウ酸、ミリストオレイン酸、ゾーマリン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、鯨油酸、エルシン酸、サメ油酸、リノール酸、ヒラゴ酸、エレオステアリン酸、ブニカ酸、トリコサ

ン酸、リノレン酸、モロクチ酸、パリナリン酸、アラキドン酸、イワシ酸、ヒラガシラ酸、ニシン酸が挙げられる。具体的にはナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉄、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸リチウム、ナフテン酸クロム、ナフテン酸マグネシウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸鉛、オクチル酸マンガン、オクチル酸亜鉛、オクチル酸銅、オクチル酸鉄、オクチル酸カルシウム、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸リチウム、オクチル酸クロム、オクチル酸マグネシウム、オクチル酸セリウム、オクチル酸バリウム、オクチル酸アルミニウム等が挙げられる。なかでも、変色等の影響が少ない有機錫化合物が好ましく、より好ましくはジアルキル錫メルカプチド、ジアルキル錫ジカルボン酸塩、ジアルキル錫ビス（ジカルボン酸モノアルキルエステル）塩、ジアルキル錫（ジカルボン酸）塩等が挙げられる。また、上記金属の分子内錯塩型キレート化合物のアセチルアセトン金属塩、2，4－ペンタンジオン金属塩等も使用できる。具体的にはアセチルアセトンアルミニウム、アセチルアセトン亜鉛、アセチルアセトンマンガン、アセチルアセトンカルシウム、アセチルアセトンインジウム等が上げられる。特に本発明の組成物においてはアミン系触媒より、有機金属化合物を用いる方が貯蔵安定性が良好であるため好ましい。有機金属化合物は2種以上を用いてもよい。

【0043】

さらに、本発明の硬化型組成物には、施工後のガラスやアルミ等の素材部位との接着性を向上させるため接着付与剤を添加することができる。

【0044】

具体的には、シランカップリング剤などが用いられる。シランカップリング剤としては、 γ －メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ －メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（ β －メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、 β －（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ －グリシドキシプロピルジメトキシシラン、 γ －グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。また、特開平6－2718

33号公報に記載のポリサルファイドポリマー”チオコールLP3”と γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを反応させて合成した末端トリメトキシシラン変成ポリサルファイドポリマーもシランカップリング剤として用いることができる。これらのシランカップリング剤は2種以上を用いてもよい。

【0045】

加えて、本発明の硬化型組成物には、硬化後の表面残存タックを改良するために、特開2000-178334号公報に記載の空気酸化可能な不飽和基を含有する化合物を添加することができる。空気酸化可能な不飽和基を含有する化合物としては、乾性油、ジエン系化合物、乾性油の各種変性物が挙げられる。具体的には不飽和脂肪酸の混合トリグリセライドで、ヨウ素価130以上の油脂（乾性油及び魚油）が使用可能である。不飽和脂肪酸としてはトウハク酸、リンデル酸、ツズ酸、マッコウ酸、ミリストオレイン酸、ゾーマリン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、鯨油酸、エルシン酸、サメ油酸、リノール酸、ヒラゴ酸、エレオステアリン酸、ブニカ酸、トリコサン酸、リノレン酸、モロクチ酸、パリナリン酸、アラキドン酸、イワシ酸、ヒラガシラ酸、ニシン酸が挙げられる。具体的には、植物油としては亜麻仁油、エノ油、桐油、日本桐油、オイチシカ油、麻実油、カヤ油、イヌガヤ油、クルミ油、オニグルミ油、ケシ油、ヒマワリ油、大豆油、サフラワー油等。魚油としてイワシ油、ニシン油、メンハーデン油等が挙げられる。これ以外にも魚油のアルカリ異性化による異性化油、ヒマシ油の脱水化による脱水ヒマシ油等挙げられる。特に好ましい例は、エレオステアリン酸等の共役酸型の不飽和脂肪酸を多く含むキリ油、オイチシカ油である。

【0046】

本発明においては、乾性油の添加量は1分子中に2個以上の活性水素を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物の合計100重量部に対し0.1～50重量部であることが望ましい。添加量が0.1重量部以下の場合残存タック改良の効果が乏しくなり、50重量部以上では経済的及び臭気の点で好ましくない。

【0047】

さらに、空気酸化可能な不飽和基を含有する化合物は、活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネート化合物をイソシアネート化合物過剰の条件で反応させる際に共存させて合成することにより、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物と空気酸化可能な不飽和基を含有する化合物を安定に存在させることが可能となり、特に好ましい。

【0048】

本発明によれば、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物とカーボンブラックからなる硬化型組成物に、ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を添加し、さらに可塑剤として炭化水素系可塑剤を使用することにより機械的強度に優れ、ガスバリア性にも優れた高強度用シーリング材として用いるのに適した硬化型硬化物が得られる。

【0049】

本発明の硬化型組成物は、建築用、複層ガラス用及び車両用等のシーリング材、接着剤、コーティング剤等の用途に好適に用いられる。

【0050】

【実施例】

本発明の硬化型組成物について、以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

【0051】

（合成例1）

プロピレングリコールにプロピレンオキサイドを付加して得られる二官能性ポリプロピレングリコール（OH価55.3mg KOH/g）800gと、87.7gのエピクロロヒドリンと、1.0gの塩化第二錫五水塩とを反応容器に仕込み、80～90℃で3時間攪拌した。さらに、ポリサルファイドポリマー（東レチオコール（株）製、商品名“チオコールLP55”）887.7gを加え混合した後、76gの水酸化ソーダ（純度70%）を加え、80℃で2時間攪拌した。その後、クエン酸の50%水溶液7.1gを加えて、15分間攪拌してから脱水した。さらに、塩を除去し、メルカプタン含量2.0重量%、粘度80ポイズ（25℃）の淡黄色透明なポリマーを得た。

【 0 0 5 2 】

(実施例 1 ～ 4)

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 1 の割合で配合して主剤を得た。このようにして得られた主剤を 5 0 ℃ の恒温槽内に置き、表面状態の変化を評価した。結果を表 3 に示す。また、この主剤 3 5 0 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンブレポリマー（イソシアネート含有量 5 . 3 重量 %） 5 1 重量部を混合した。得られた混合物をへらで引き上げたときにゲル状となった時間を可使時間とした。また、ポリエチレンテレフタレート製シートに硬化物が付着しなくなった時間をタックフリー時間とした。2 3 ℃ で 2 週間および 4 週間貯蔵した主剤についても同様に可使時間およびタックフリー時間を測定した。さらに硬化物硬度（J I S A 硬度）の測定結果を併せて表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

【表 1】(実施例 1 ～ 4)

成 分		割合 (重量部)
合成例 1 のポリマー		1 0 0
可塑剤	ジオクチルフタレート	5 6
充填剤	炭酸カルシウム	9 0
充填剤	カーボンブラック	1 0 0 - x
(商品名 サーマックス MT N-990 : 白石カルシウム(株))		
充填剤	パーライト	x
(商品名 パーライト B-409 : 三井金属鉱業(株))		
石炭の粉碎品		
(商品名 ミネラルブラック 325BA : 白石カルシウム(株))		
反応触媒	ジ-n-ブチルチンジラウレート	2
添加剤	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
(商品名 SH6040 : 東レケミカル(株))		

(比較例 1)

合成例 1 のポリマーに可塑剤、充填剤及び添加剤を表 2 の割合で配合して主剤を得た。このようにして得られた主剤を 5 0 ℃ の恒温槽内に置き、表面状態の変化を評価した。結果を表 3 に示す。また、この主剤 3 5 0 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5 . 3 重量%） 5 1 重量部を混合した。実施例と同様の方法で測定した可使時間、タックフリー時間、硬化物硬度の測定結果を表 3 に示す。比較例 1 は、主剤を 2 3 ℃ で貯蔵することにより、ワークライフが 4 0 分から 2 0 分と著しく短くなり、貯蔵による硬化性の変化が大きかった。さらに、主剤を 5 0 ℃ で貯蔵することにより、主剤表面に膜張りが生じており、貯蔵による主剤の状態変化が大きかった。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

【表 2】（比較例 1）

成 分		割合（重量部）
合成例 1 のポリマー		1 0 0
可塑剤	ジオクチルフタレート	5 6
充填剤	炭酸カルシウム	9 0
充填剤	カーボンブラック	1 0 0
（商品名 サーマックス M.T N-990：白石カルシウム（株））		
反応触媒	ジ-n-ブチルチンジラウレート	2
添加剤	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
（商品名 SH6040：東レダウコーニングシリコン（株））		

【 0 0 5 5 】

【表 3】

【表 3】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
充填剤部数					
炭酸カルシウム	90	90	90	90	90
カーボンブラック	100	90	75	90	75
ハートライト	0	10	25	0	0
石炭の粉碎品	0	0	0	10	25
硬化性 (min)					
初期					
ワークライフ	40	50	50	55	45
タックフリー	60	75	75	65	80
23°C2W					
ワークライフ	25	45	45	55	40
タックフリー	45	55	65	65	85
23°C4W					
ワークライフ	20	45	50	45	35
タックフリー	40	55	65	60	65
硬度 (JIS A)					
23°C1日	43	45	47	43	43
23°C7日	44	47	46	45	42
主剤貯蔵安定性					
50°C1W	○	○	○	○	○
50°C2W	○	○	○	○	○
50°C3W	△	○	○	○	○
50°C4W	×	△	△	○	○

○：変化なし △：増粘 ×：表面膜張り

(実施例 5、6)

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 4 の割合で配合して主剤を得た。この主剤 500 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5.4 重量%）50 重量部を混合した。得られた混合物をへらで引き上げたときにゲル状となった時間を可使時間とした。また、ポリエチレンテレフタレート製シートに硬化物が付着しなくなった時間をタックフリー時間とした。さらに得

られた混合物を被着体としてフロート板ガラスを使用して、JIS A-5758による引張接着性試験を室内（23℃）で行った。養生条件は23℃7日としたものを引張接着性試験を行い、破断応力（N/cm²）、破断伸度（%）を測定した。また、得られた混合物を使用して厚さ1mmのシート状硬化物を作製し、JIS K-7126によるアルゴンガス透過性試験を行い、アルゴンガス透過係数を測定した。得られた結果を表6に示す。

【0056】

【表4】

【表4】（実施例5、6）

成 分	割合（重量部）
合成例1のポリマー	100
可塑剤 芳香族炭化水素 （商品名”日石ハイゾールSAS-LH”日本石油化学（株）製） 水添ターフェニル （商品名”サームエス-900”新日本製鉄化学工業（株）製）	76
充填剤 炭酸カルシウム	210
充填剤 カーボンブラック （商品名 サーマックスMT N-990：白石カルシウム（株））	100
充填剤 パーライト （商品名 パーライトB-409：三井金属鉱業（株））	10
反応触媒 ジ- <i>n</i> -ブチルチンジラウレート	2
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン （商品名 SH6040：東レダウコーニングシリコン（株））	2

（比較例2）

合成例1のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表5の割合で配合して主剤を得た。この主剤500重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量5.4重量%）50重量部を混合した。実施例と同様の方法で測定した可使時

間、タックフリー時間、破断応力、破断伸度、アルゴンガス透過係数の測定結果を表6に示す。比較例2は、アルゴンガス透過係数が 3.26×10^{-15} と高く、ガスバリア性が悪かった。

【0057】

【表5】

【表5】(比較例2)

成 分	割合 (重量部)
合成例1のポリマー	100
可塑剤 DOP	56
充填剤 炭酸カルシウム	100
充填剤 カーボンブラック	90
(商品名 サーマックスMT N-990: 白石カルシウム(株))	
充填剤 パーライト	10
(商品名 パーライトB-409: 三井金属鉱業(株))	
反応触媒 ジーη-ブチルチンジラウレート	2
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
(商品名 SH6040: 東レダウニングソリューション(株))	

【0058】

【表 6】

【表 6】

	比較例 2	実施例 5	実施例 6
可塑剤	DOP	芳香族 炭化水素	水添ターフェニル
硬化性 (min)			
初期			
ワークライフ	55	30	30
タックフリー	70	55	50
H型物性 (23℃7日)			
破断応力 (N/cm ²)	124	122	119
破断伸度 (%)	79	92	74
7ルゴンガス透過係数 (mol・m/m ² ・s・Pa)			
	3.26×10 ⁻¹⁵	1.81×10 ⁻¹⁵	2.57×10 ⁻¹⁵

(実施例 7～9)

合成例 1 のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表 7 の割合で配合して主剤を得た。この主剤 500 重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー（イソシアネート含有量 5.4 重量%）50 重量部を混合した。得られた混合物をへらで引き上げたときにゲル状となった時間を可使時間とした。また、ポリエチレンテレフタレート製シートに硬化物が付着しなくなった時間をタックフリー時間とした。さらに、得られた混合物を被着体としてフロート板ガラスを使用して、JIS A-5758 による引張接着性試験を室内（23℃）で行った。養生条件は 23℃7日としたものを引張接着性試験を行い、破断応力（N/cm²）、破断伸度（%）を測定した。40℃で2週間および4週間貯蔵した主剤についても同様に可使時間、タックフリー時間、破断応力、破断伸度を測定した。得られた結果を表 9 に示す。パーライトを添加することにより、主剤を 40℃で貯蔵した後のワークライ

フの短縮を抑制することができた。さらに、ホワイトカーボン、酸性白土を添加することにより、H型物性における破断伸度の低下を抑制することができた。

【0059】

【表7】

【表7】(実施例7～9)

成 分	割合 (重量部)
合成例1のポリマー	100
可塑剤 芳香族炭化水素 (商品名"日石ハイソールSAS-LH" 日本石油化学(株)製)	76
充填剤 炭酸カルシウム	210
充填剤 カーボンブラック (商品名 サーマックスMT N-990:白石カルシウム(株))	100
充填剤 パーライト (商品名 パーライトB-409:三井金属鉱業(株))	10
ホワイトカーボン (商品名 シルホナイトM-1:水澤化学工業(株))	
酸性白土 (商品名 ミズカエース#300:水澤化学工業(株))	
反応触媒 ジーη-ブチルチンジラウレート	
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2
(商品名 SH6040:東レダウコーニングシリコン(株))	2

(比較例3)

合成例1のポリマーに、可塑剤、充填剤及び添加剤を表8の割合で配合して主剤を得た。この主剤500重量部と、ポリプロピレングリコールにキシリレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー(イソシアネート含有量5.4重量%)50重量部を混合した。実施例と同様の方法で測定した可使時間、タックフリー時間、破断応力、破断伸度の測定結果を表9に示す。比較例3は、主剤を40℃で貯蔵することにより、ワークライフが35分から15分と著しく短くなり、貯蔵による硬化性の変化が大きかった。さらに、H型物性の破断

伸度が83%から38%まで低下した。

【0060】

【表8】

【表8】(比較例3)

成 分	割合 (重量部)
合成例1のポリマー	100
可塑剤 芳香族炭化水素 (商品名"日石ハイソールSAS-LH" 日本石油化学(株)製)	76
充填剤 炭酸カルシウム	210
充填剤 カーボンブラック (商品名 サーマックスMT N-990:白石加シム(株))	110
反応触媒 ジー n-ブチルチンジラウレート	2
添加剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 SH6040:東レダコーニングシリコン(株))	2

【0061】

【表 9】

【表 9】

充填剤	比較例 3	実施例 7 バーライト	実施例 8 初イカーボン	実施例 9 酸性白土
初期				
硬化性 (min)				
ワークライフ	35	45	55	55
タックフリー	45	55	65	60
H型物性 (23°C7日)				
破断応力 (N/cm ²)	128	114	87	99
破断伸度 (%)	83	93	104	101
主剤貯蔵40°C2W				
硬化性 (min)				
ワークライフ	15	40	70	65
タックフリー	40	50	90	80
H型物性 (23°C7日)				
破断応力 (N/cm ²)	126	156	114	109
破断伸度 (%)	53	49	87	105
主剤貯蔵40°C4W				
硬化性 (min)				
ワークライフ	15	40	60	60
タックフリー	30	60	65	65
H型物性 (23°C7日)				
破断応力 (N/cm ²)	115	124	105	112
破断伸度 (%)	38	30	72	89

【0 0 6 2】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明では、1分子中に2個以上のチオール基を含有するポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物とカーボンブラックからなる硬化型組成物にケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤及び／又は石炭を粉砕したものを主成分とする有機充填剤を添加し、さらに可

塑剤として炭化水素系可塑剤を使用することで、硬化物の機械的強度を向上させるため、補強剤としてカーボンプラックを併用しても良好な主剤貯蔵安定性を有し、主剤貯蔵後も良好な硬化性を有し、かつ十分な破断強度、硬度及びガスバリア性を有する複層ガラスや車両用窓枠等のシーリング材として用いるのに適した硬化型組成物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

硬化物の機械的強度を向上させるため、補強剤としてカーボンプラックを使用しても良好な主剤貯蔵安定性を有し、主剤貯蔵後も良好な硬化性を有し、かつ十分な破断強度、硬度及びガスバリア性を有する複層ガラス、車両用窓枠等のシーリング材として用いるのに適した硬化型組成物を提供する。

【解決手段】

- (a) 1 分子中に 2 個以上のチオール基を含有するポリマー、
 - (b) 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を含有する化合物、
 - (c) カーボンプラック、
 - (d-1) ケイ酸及び／又はケイ酸塩を主成分とする充填剤、又は、(d-2) 石炭を粉碎したものを主成分とする有機充填剤
 - (e) 炭化水素系可塑剤
- からなる硬化型組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000187046]

1. 変更年月日	2002年 5月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	千葉県浦安市美浜一丁目8番1号
氏 名	東レ・ファインケミカル株式会社